



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 42 43 424 A 1

⑯ Int. Cl. 5:

B01J 10/00  
// B01D 53/36

DE 42 43 424 A 1

⑯ Akt. n. z. ichen: P 42 43 424.6  
⑯ Anmeldetag: 16. 12. 92  
⑯ Offenlegungstag: 23. 6. 94

⑯ Anmelder:

AUF Adlershofer Umweltschutztechnik- und  
Forschungsgesellschaft mbH, 12489 Berlin, DE

⑯ Erfinder:

Stach, Helmut, Prof. Dr., O-1190 Berlin, DE; Winkler,  
Kurt, Dr., O-1195 Berlin, DE

PTO 2003-1037

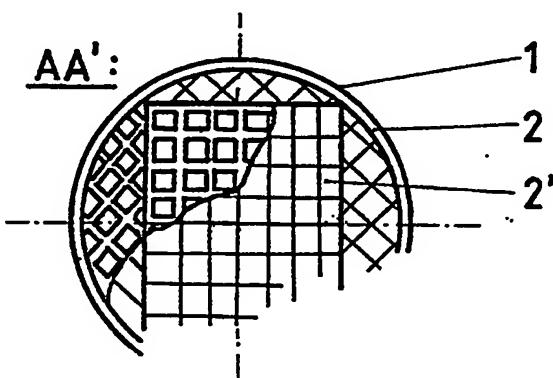
S.T.I.C. Translations Branch

⑯ Verfahren und Vorrichtung zur Reaktionsführung in Schlaufenreaktoren mit Wabenkörpern

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Reaktionsführung in Schlaufenreaktoren mit Wabenkörpern, wobei eine flüssige Phase mit gasförmig-flüssigen Medien in Kontakt gebracht wird.

Bei dem Verfahren wird die effektive Umsetzung eines Gases oder Dampfes an parallel angeströmten, katalytisch wirkenden Wänden in einer Flüssigkeit durch gezielte Strömungsführung unter Berücksichtigung einer konsekutiv ablaufenden Reaktion  $A \rightarrow B \rightarrow C$  dadurch erreicht, daß bei einer schnellen Vorreaktion  $A \rightarrow B$  der Gas-Flüssigkeitsaustrom in katalytisch wirkenden Wabenkörpern durch Kanäle mit einer insgesamt kleineren Kontaktfläche geführt wird, bei einer schnellen Nachreaktion  $B \rightarrow C$  hingegen die Wechselwirkung der drei Phasen an einer größeren Kontaktfläche erfolgt.

Anwendungsgebiet ist insbesondere die Umsetzung von Synthesegasen zu Kohlenwasserstoffverbindungen unter Entstehung gasförmig-flüssiger Produkte, die Hydroraffination petrochemischer Einsatzstoffe oder die Umweltschutztechnik zur auswaschend-entgiftenden Nachbehandlung von Abgasen.



DE 42 43 424 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 94 408 025/506

8/38

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Reaktionsführung in Schlaufenreaktor n mit Wabenkörpern, wobei in flüssig Phas mit gasförmig-flüssigen Medien in Kontakt gebracht wird.

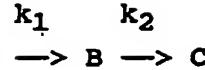
Es ist bereits eine Vielzahl von Gas-Flüssigkeits-Reaktoren bekannt, bei denen die Druckenergie eines Gases und/oder der Flüssigkeit in geeigneten Dispergiervorrichtungen dazu genutzt wird, einerseits eine intensive Zerteilung der Phasen zur Erzielung eines effektiven Stoffaustausches zwischen ihnen herbeizuführen und andererseits einen schlaufenförmigen Antrieb der Flüssigkeit, ihre gezielte Rezirkulation im Reaktor, zu bewirken. Zu diesem Ziel werden Leiteinrichtungen im aktiven Reaktorvolumen eingesetzt, die insbesondere die Aufgabe haben, das hydrodynamisch bedingte Verweilzeitspektrum der Phasenanteile dem Zeitablauf von Reaktionsprozessen zwischen Einsatz-, Zwischen- und Zielprodukten zur Erreichung hoher Raum-Zeit-Ausbeuten anzupassen (vgl. W.-D. Deckwer, Reaktionstechnik in Blasensäulen, O. Salle Verlag/Verlag Sauerländer, Frankfurt/Main 1985).

Eine große Zahl dieser Reaktionsprozesse, wie Hydrogenierung, Oxidation und Carbonylierung verlaufen effektiv lediglich an Edelmetallkatalysatoren. Zum Stand der Technik auf dem Gebiet der Katalysatorträger gehören ebenfalls monolithische Wabenkörper, an deren Oberfläche Edelmetallkatalysatoren fixiert sind (vgl. Ch. N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw-Hill Book Comp. 1980).

Bei Reaktionen in flüssiger Phase hat der Stofftransport zur katalytisch wirkenden Oberfläche des Trägers hin sowie die Adsorption von Einsatz- oder Zwischenprodukten an dessen aktiven Zentren einen wichtigen Einfluß auf den Stoffumsatz im Reaktor. Mit der Intensivierung dieses Transporteffektes, z. B. durch Erhöhung der Intensität des Kontaktes zwischen Flüssigkeit und Katalysator infolge Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit an der Oberfläche, kann dessen unerwünschter Einfluß, d. h. die Verminderung des Reaktionsumsatzes, eingeschränkt werden. Bei ausreichend schnell ablaufenden Reaktionen ist dabei für einen hohen Umsatz eine nur kurze Laufstrecke des flüssigen bzw. in der Flüssigkeit gelösten Reaktanden an der Katalysatoroberfläche erforderlich, d. h. insgesamt eine kleine Kontaktfläche.

Bei langsameren Reaktionsabläufen wird dagegen eine längere Strecke, verbunden mit einem länger andauernden Kontakt zwischen Reaktand und Katalysator notwendig, also eine größere Kontaktfläche.

Diese Wechselwirkungen zwischen Transport- und Reaktionsschritten werden an katalytisch wirkenden Wabenkörpern in flüssiger Phase noch nicht sicher beherrscht, vor allem, wenn es sich um konsekutiv ablaufende chemische Reaktionen unter Koppelung eines schnellen Reaktionsschrittes mit einem langsamem, z. B. einer Haupt- bzw. Vor- und einer Nachreaktion handelt. Auch der umgekehrte Schritt, die Koppelung einer langsamem mit einer schnellen Reaktion, bedarf einer sorgfältigen Optimierung ihrer zeitlichen Aufeinanderfolge, um optimale Raum-Zeit-Ausbeuten zu erzielen. Für einen Reaktionsablauf zwischen den Komponenten A, B und C mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$



ist es für unterschiedliche technisch Varianten charakteristisch und Stand der Technik, die Reaktionen unspezifisch und unbeeinflußt von  $k_1$  und  $k_2$  (sowohl für eine schnelle Vorreaktion  $k_1 > k_2$  als auch eine schnelle Nachreaktion  $k_1 < k_2$ ) in wabenkörpergefüllten Schlaufenreaktoren zu realisieren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zur effektiven Umsetzung eines teilweise in der Flüssigkeit gelösten Gases oder Dampfes an parallel angestromten, katalytisch wirkenden Wänden durch eine gezielte Strömungs- und Reaktionsführung zur Verfügung zu stellen, bei der geometrisch unterschiedliche Wabenkörper so regulär geordnet in einem Reaktor vom Kolonnentyp untergebracht sind, daß bei minimalen Strömungswiderständen ein optimales Verhältnis zwischen zwei konsekutiv ablaufenden Reaktionsschritten eingestellt wird.

Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß in einem Gas-Flüssigkeitsreaktor, in einer alternierenden Abfolge und mit ihren Strömungskanälen vorzugsweise vertikal gerichtet, Wabenkörper so übereinander geschichtet werden, daß durch einen Naturumlauf der Flüssigkeit in Form einer Strömungsschlaufe, in zeitlicher und örtlicher Folge unterschiedliche Anteile der Wandflächen mit Flüssigkeit und Gas in Berührung kommen und damit einzelne Reaktionsschritte auch unterschiedlich beeinflußt ablaufen können. So wird durch die Schichtung von Wabenkörpern unterschiedlicher Querabmessungen erreicht, daß die Gesamtlänge der Strömungskanäle und damit die Größe der für eine katalytisch beeinflußte Reaktionsführung erforderlichen Kontaktfläche im Aufström- bzw. im Abströmbereich der Schlaufe voneinander abweichen. Bei einer schnell ablaufenden Reaktion A  $\rightarrow$  B, der eine langsamere B  $\rightarrow$  C folgt, wird für den ersten Schritt eine insgesamt kleinere Kontaktfläche, für den zweiten eine entsprechend größere Fläche benötigt. Die technische Realisierung in Form einer Vorrichtung erfolgt in einer Schlaufenführung des Gas-Flüssigkeits-Gemisches, die in Wandnähe des Reaktors aufwärts gerichtet ist. Bei einer langsam Reaktion A  $\rightarrow$  B hingegen, an die eine schnelle Reaktion B  $\rightarrow$  C anschließt, empfiehlt sich eine umgekehrte Schlaufenführung, nämlich die Verlegung des Aufströmbereiches in den zentralen Teil der geschichteten Wabenkörper, mit der entsprechend größeren Kontaktfläche.

Die Wabenkörper sind zweckmäßig so gestaltet, daß sie – alternierend angeordnet – einerseits den Reaktorkrügerschnitt ausfüllen, andererseits so Zwischenräume in Nähe der Reaktorwand ausbilden, daß in diesen eine freie konvektive Strömung der Flüssigkeit entsteht. Im Interesse niedriger Strömungswiderstände und optimal hoher Rezirkulationsraten werden die Kanäle der Wabenkörper parallel zur Hauptströmungsrichtung ausgerichtet.

Es können jedoch auch Gruppen von Kanälen alternierend schräg gerichtet sein, geneigt zur Hauptachse des Reaktors hin, oder auch von dieser wegführend, wenn eine größere Rezirkulationsschlaufe einmal bzw. mehrfach unterteilt werden soll.

Ein Hauptvorteil der Vorrichtung besteht darin, daß entstehende Reaktionskomponenten, wie B und C, teilweise oder gänzlich im Takt ihrer Bildung aus Teilen der

Strömungsschlaufe abgezogen werden können, so die Komponent B bei einer schnell ablaufenden Reaktion  $A \rightarrow B$  im oberen Reaktorteil des in Reaktorwandnähe befindlichen Aufströmbereiches der Außenschlaufe. Bei einer schnellen Reaktion  $B \rightarrow C$  hingegen kann das Produkt C im unteren Teil der abströmenden Schlaufe abgezogen werden, bzw. auch in mittleren Höhenschnitten des Reaktors aus den freien Räumen zwischen den Wabenkörpern.

Die Größe der Kanalquerschnitte und ihre freie innere Oberfläche bestimmen neben den Durchsätzen für Gas und Flüssigkeit wesentlich die Rezirkulationsgeschwindigkeit innerhalb der Schlaufe sowie deren Drehzinn. Dabei können zweckmäßig optimale Betriebsbedingungen für die Durchführung konsekutiver Reaktionen eingestellt werden, indem optimale Widerstandsbeiwerte und Flächenanteile in jedem der zwei Schlaufenanteile in Abhängigkeit von der jeweiligen Aufgabe für die Reaktionsführung voreingestellt werden.

### Beispiele

Die Erfindung wird an Beispielen näher erläutert. Die zugehörigen Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 den erfundungsgemäßen Schlaufenreaktor mit Wabenkörpern, mit peripherer Aufströmzone;

Fig. 2 einen Schnitt AA' nach Fig. 1;

Fig. 3 eine Variante nach Fig. 1, mit exzentrischer Aufströmzone;

Fig. 4 einen Schnitt BB' nach Fig. 3;

Fig. 5 + 6 weitere Varianten nach Fig. 1, ohne und mit seitlicher Strömungsauslenkung;

Fig. 7 schematische Darstellung des Reaktors nach Fig. 1, mit Optimierungsparametern;

Fig. 8 Parameter im Optimierungsfeld nach Fig. 7.

In einem Schlaufenreaktor mit dem Kolonnenmantel 1 (Fig. 1 bis 5) befinden sich in axial alternierender Folge die Wabenkörper 2 und 2' mit einander parallelen, geraden oder schrägen, einander sich nicht überschneidenden Kanälen. Der Reaktor besitzt Vorrichtungen zur Gasführung 3, 3' und zur Flüssigkeitsführung 4, 4' und ist mit einem Tragrost 5 sowie mit einer Dispergierereinrichtung 6 versehen. Gemäß Fig. 2 ist eine alternierende Anordnung der Wabenkörper 2 mit kreisförmigem Querschnitt mit Wabenkörpern 2' quadratischen Querschnitts zweckmäßig. In anderen Varianten (Fig. 3 und 4) wechseln zylindrisch begrenzte Wabenkörper 2 mit segmentförmig begrenzten Wabenkörpern 2'. Bei Schlaufenreaktoren größeren Durchmessers ist eine schichtweise gepackte Anordnung der Wabenkörper 2, 2' besonders günstig, wobei die Kanäle der Wabenkörper 2' parallel zur Reaktorhauptachse (Fig. 5) oder schräg zu dieser gerichtet (unter einem spitzen Winkel, Fig. 6) verlaufen.

Die Wirkung des erfundungsgemäßen Schlaufenreaktors ist wie folgt: Im Falle einer schnellen, durch die Wabenkörper katalysierten Vorraktion  $A \rightarrow B$  ( $k_1 > k_2$ ) erzeugt das Gas über die Gaszuführung (3) bei Vorliegen eines geringeren Strömungswiderstandes durch Aufstieg in den wandnahen Bereichen des Reaktors eine hier aufsteigende Flüssigkeitsströmung (Fig. 1). Die geringere Kontaktfläche in den Kanälen des Wabenkörpers ist für eine ausreichende Zwischenproduktbildung B ausreichend. Anteile von B können im Bereich des Flüssigkeitsspiegels 1s über die Flüssigkeitsführung 4' abgezogen werden. Für die langsamere Nachreaktion  $B \rightarrow C$  ( $k_1 < k_2$ ) ist eine größere Kontaktfläche erforderlich, die im zentralen Teil des Reaktors gegeben ist. Das

Endprodukt C wird aus dem Reaktor im unteren Teil entfernt (Abführung nicht eingezeichnet) bzw. teilweise in die Aufströmzone rezirkuliert.

Im Fall einer langsamen Vorraktion  $A \rightarrow B$  mit anschließender schneller Nachreaktion werden die Strömungskanäle über ihre Querschnittsflächen so angepaßt, daß der zentrale Teil des Reaktors kleinere Strömungswiderstände als in der Randzone aufweist. Der Flüssigkeitsaufstrom erfolgt im zentralen Reaktorteil mit der entsprechend größeren, katalytisch wirkenden Kontaktfläche. Wiederum reichert sich B im oberen, C dagegen im unteren Reaktorteil an. Gemäß Fig. 3 wird dieser Effekt in Reaktoren erreicht, die von einer Zylindergeometrie abweichen. Nach Fig. 5 dienen regulär gepackte Wabenkörper 2 und 2' in größeren Reaktoren dem erfinderischen Ziel, wobei sich (über dem Reaktorquerschnitt gesehen) mehrere Schlaufen ausbilden. Durch unter einem spitzen Winkel zur Reaktorhauptachse schräggestellte Kanäle in einzelnen Wabenkörpern 2' wird erreicht, daß an den dafür vorgesehenen Stellen benachbarte Schlaufen miteinander kommunizieren (Fig. 6).

Maßgeblich die Funktionsweise des Schlaufenreaktors beeinflussende Parameter zeigen Fig. 7 und Fig. 8.

Darin bedeuten:

$V_{gO}$  — die Gasleerhorgeschwindigkeit,

$V_{lz}$  — die Flüssigkeitsrezirkulationsgeschwindigkeit,

$H_z$  — die Höhe der Rezirkulationszone,

$D$  — den Reaktordurchmesser,

$\xi_f, \xi_g$  — den Widerstandsbeiwert und den Flächenanteil der Wabenkörper, sowie das holdup des Gases, bezogen jeweils auf die Aufströmzone a und die Abströmzone b (vgl. schematische Darstellung in Fig. 7)

$\Delta \rho$  — die absolute Dichtedifferenz zwischen diesen beiden Zonen,

$\rho_1$  — die Flüssigkeitsdichte,

$\mu$  — die Durchflußzahl.

Entsprechend der Untersuchung von M. Kraume und P. Zehner, Chemie-Ingenieur-Technik, Heft 4 (1989)

"Modellierung der Fluidodynamik in Blasensäulen", wird die Zirkulationsgeschwindigkeit in Schlaufenreaktoren ohne Wabenkörper mittels der Beziehung

$$V_{lz} = \sqrt{\frac{2\Delta\rho}{gD(\xi_g V_{gO} - \xi_f V_{gs})}} \frac{1}{f\xi\rho_1}$$

dargestellt. Durch Minimieren einer zugehörigen Durchflußzahl unter Berücksichtigung von Auf- und Abströmzone (a, b) werden optimale Parameterbeziehungen erhalten, die eine besonders günstige Betriebsweise des Schlaufenreaktors mit Wabenkörpern gestatten. Insbesondere gilt  $(f_a/f_b)_{opt} = 1,3$  und  $(\xi_a/\xi_b)_{opt} = 2$  (Fig. 8).

### Bezugszeichenliste

1 Kolonnenmantel

2, 2' Wabenkörper

3, 3' Gasführung

4, 4' Flüssigkeitsführung

5 Tragrost

6 Dispergiervorrichtung

A, A'; B, B' Schnitte

a, b Auf- und Abströmzone

VgO Gasleerrohrgeschwindigkeit	
Vlz Flüssigkeitsrezirkulationsgeschwindigkeit	
D Reaktordurchmesser	
Hz Höhe der Rezirkulationszone	
$\xi_f, \xi_g$ Widerstandsbeiwert und Flächenanteil der Wabekörper sowie holdup des Gases, bezogen jeweils auf die Aufströmzone a und die Abströmzone b	5
$\Delta p$ absolute Dichtedifferenz zwischen diesen beiden Zonen	
$\mu$ Durchflußzahl	10
k Geschwindigkeitskonstante	
A, B, C Reaktionskomponenten	

## Patentansprüche

15

1. Verfahren zur Reaktionsführung in Schlaufenreaktoren mit Wabekörpern, wobei eine flüssige Phase zusammen mit gasförmig-flüssigen Einsatz-, Zwischen- und Zielprodukten durch das Einsatzgas und/oder eine injizierte Flüssigkeit anteilig in Rezirkulationskreisläufen geführt wird, dabei geordnet geschichtete, strukturierte, katalytisch wirkende, Kanäle aufweisende Wabekörper durchdringt, räumlich getrennte Aufström- und Abströmbereiche ausbildend, zur Durchführung konsekutiv ablaufender Reaktionen vom Typ A  $\rightarrow$  B  $\rightarrow$  C (mit den zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$ ), dadurch gekennzeichnet, daß

- im Fall einer schnellen Vorreaktion (A  $\rightarrow$  B,  $k_1 > k_2$ ) der Aufstrom durch erste Kanäle mit einer insgesamt kleineren katalytischen Kontaktfläche und zusätzliche Freiräume geführt wird und der Abstrom durch zweite Kanäle mit einer größeren Kontaktfläche erfolgt, wobei erste und zweite Kanäle in Gruppen zusammengefaßt und räumlich voneinander getrennt sind, und
- im Fall einer schnellen Nachreaktion (B  $\rightarrow$  C,  $k_1 < k_2$ ) umgekehrt der Aufstrom durch erste Kanäle mit einer größeren Kontaktfläche erfolgt und für den Abstrom diejenigen Kanäle unter Ergänzung durch zusätzliche Freiräume vorgesehen sind, die insgesamt über die kleinere Kontaktfläche verfügen.

2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einer axial alternierenden Folge Wabekörper (2) und (2') innerhalb eines Reaktors untergebracht sind, die in ihren Querabmessungen unterschiedliche Größen besitzen und den Kolonnenmantel (1) gänzlich oder teilweise ausfüllen.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sich zwischen dem Kolonnenmantel (1) und den Wabekörpern (2') Zwischenräume in Form von Freiräumen befinden, die — über die Wabekörper (2) alternierend — einer oder mehreren parallel zur vertikalen Kolonnenhauptachse verlaufenden gemeinsamen Achsen des Reaktors zugeordnet sind.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Achsen von Wabekörpern (2') im Vergleich mit den parallel zur Hauptachsrichtung verlaufenden Wabekörpern (2), zumindest teilweise im Gesamtverbund der Wabekörper (2) und (2'), anders als parallel verlaufen, dabei vorzugsweise unter einem spitzen Winkel.

5. Vorrichtung nach Anspruch 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Wabekörper (2) und (2') unter-

schiedliche Kanalabmessungen und unterschiedlich große innere Kontaktflächen besitzen.

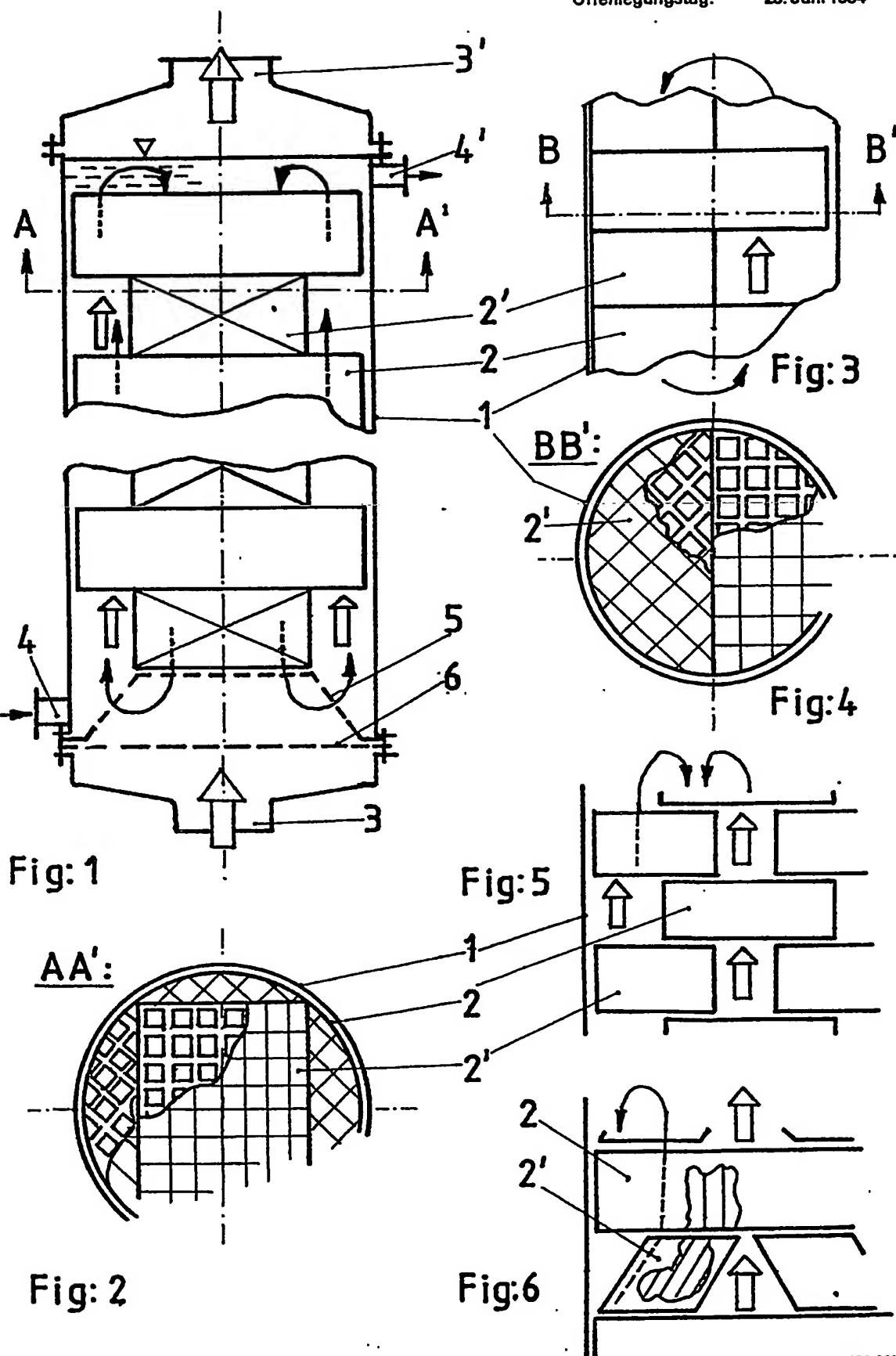
6. Vorrichtung nach Anspruch 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Wabekörper (2) und (2'), zumindest für gruppenweise zusammengefaßte, insgesamt jedoch räumlich voneinander getrennte Kanäle unterschiedliche Kanalabmessungen und unterschiedlich große innere Kontaktflächen besitzen.

7. Vorrichtung nach Anspruch 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die in unterschiedlichen Strömungszonen, wie der Aufström- (a) und der Abströmzone (b) gelegenen Kanäle der Wabekörper (2) und (2') Widerstandsbeiwerte  $\xi$  und Flächenanteile  $f$  besitzen, deren Verhältnisse durch

$$\frac{\xi_a}{\xi_b} = 2 \quad \text{und} \quad \frac{f_a}{f_b} = 1,2$$

festgelegt sind.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen



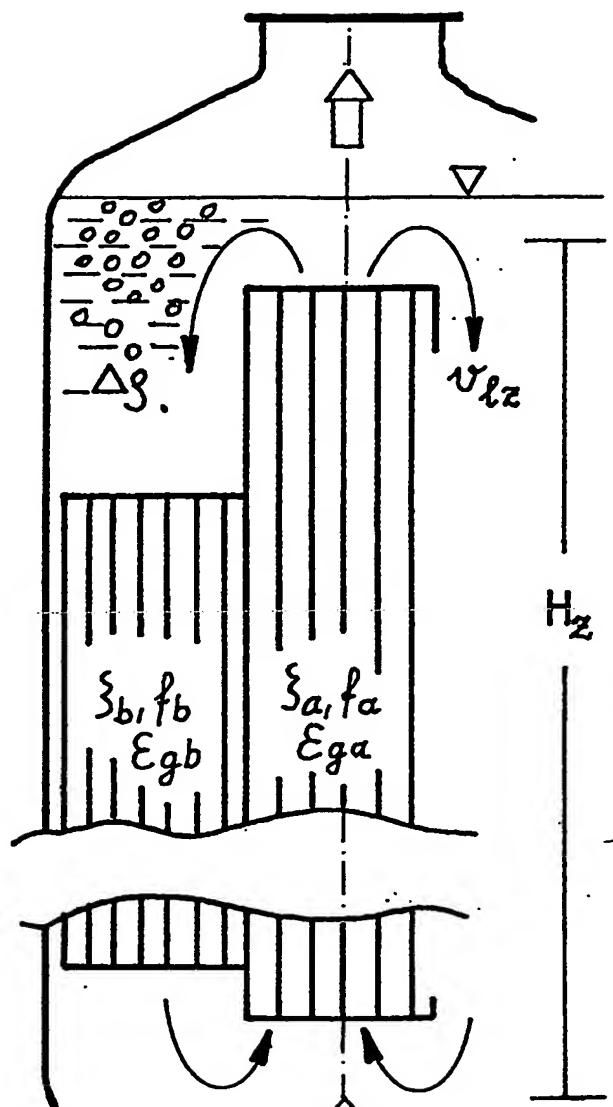


Fig:7

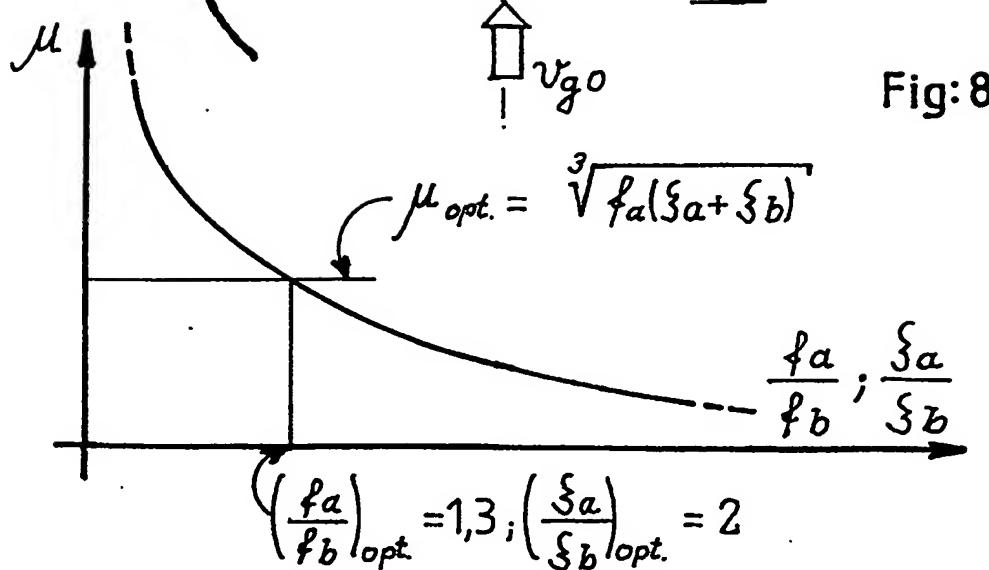


Fig:8

**PUB-NO:** DE004243424A1  
**DOCUMENT-:** DE 4243424 A1

**TITLE:** Flow control of liq.-gas through loop reactor with honeycomb catalyst enhances reaction control and controlled removal of products

**PUBN-DATE:** June 23, 1994

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
STACH, HELMUT PROF DR	DE
WINKLER, KURT DR	DE

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>	<b>ASSIGNEE-INFORMATION:</b>
AUF ADLERSHOFER DE	UMWELTSCHUTZTE	

**APPL-NO:** DE04243424

**APPL-DATE:** December 16, 1992

**PRIORITY-DATA:** DE04243424A (December 16, 1992)

**INT-CL (IPC):** B01J010/00

**EUR-CL (EPC):** B01J010/00 , B01J012/00 , B01J019/24 ; B01J019/24

**ABSTRACT:**

CHG DATE=19990617 STATUS=0>Liq. phase is brought into contact with a gaseous-liq. medium in a process and assembly to control the progress of a reaction within a loop reactor honeycomb body. The novelty is that in this process, effective conversion of gas or vapour is effected on catalytic walls past which there is a parallel flow of liq., the flow of which is controlled with reference to a consecutively progressing reaction A B C; further that this is achieved by virtue of the fact that in a fast version of the pre-reaction A B the gas-liq. arrival in the catalytic honeycomb is guided through passages with a smaller contact overall area, whereas with a fast post-reaction B C, the interplay of the three phases takes place on a larger contact surface. Honeycomb (2,2') bodies of different cross-section are arranged in an axial sequence within the reactor, to fill the column mantle (1) in whole or in part.